

Organic redox substances used in dishwashing compsns. - to prevent corrosion of silver

Patent Number : WO9426860

International patents classification : C11D-003/00 C11D-003/20 C23F-011/14 C09K-015/08 C09K-015/20 C09K-015/30 C11D-003/02 C11D-003/04 C11D-003/12 C11D-003/28 C11D-003/30 C11D-003/33 C11D-003/34 C11D-003/36 C11D-007/26 C11D-007/32 C11D-017/06

• Abstract :

WO9426860 A Pref. the redox active substance is (i) ascorbic acid, indole or methionine, (ii) an N-mono-(1-4C alkyl)glycine, an N-di-(1-4C alkyl)-glycine or 2-phenylglycine, (iii) a coupler and/or developer comprising diaminopyridine, aminohydroxypyridine, dihydroxypyridine, heterocyclic hydrazones, aminohydroxypyrimidine, dihydroxypyrimidine, tetraaminopyrimidine, triaminohydroxypyrimidine, diaminodihydroxypyrimidine, dihydroxynaphthalene, naphthols, pyrazolone, hydroxy or amino-quinoline, prim, aromatic amines with in o-, m- or p-position a further free amino or OH gp. opt. subst. with 1-4C alkyl or 2-4C hydroxyalkyl gps., and di- or tri-hydroxybenzenes, esp. p-hydroxyphenylglycine, 2,4-diaminophenol, 5-chloro-2,3-pyridine diol 1-(p-aminophenyl)-morpholine, hydroquinone, pyrocatechol, hydroxyhydroquinone, gallic acid, phloroglucinol or pyrogallol. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : WO9426860 A1 19941124 DW1995-01 C11D-003/00 Ger 34p * AP: 1994WO-EP01387 19940502 DSNW: CA CZ HU JP PL US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
CZ9502625 A3 19960214 DW1996-14 C11D-003/00 AP: 1995CZ-0002625 19940502
EP-697036 A1 19960221 DW1996-12 C11D-003/00 Ger FD: Based on WO9426860 AP: 1994EP-0917579 19940502; 1994WO-EP01387 19940502 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
Inventor(s) : BLUM H; BUCHMEIER W; BURG B; HAERER J; HOLDERBAUM T; JESCHKE P; NITSCH C; SPECKMANN H; WIECHMANN F

DE4338724

A1 19950518 DW1995-25 C23F-

011/14 9p AP: 1993DE-4338724 19931112
HUT073025 T 19960628 DW1997-44 C11D-003/00 FD: Based on WO9426859 AP: 1994WO-EP01386 19940502; 1995HU-0003201 19940502
HUT073028 T 19960628 DW1997-44 C11D-003/00 FD: Based on WO9426860 AP: 1994WO-EP01387 19940502; 1995HU-0003200 19940502
EP-697036 B1 19990728 DW1999-34 C11D-003/00 Ger FD: Based on WO9426860 AP: 1994EP-0917579 19940502; 1994WO-EP01387 19940502 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE
DE59408548 G 19990902 DW1999-42 C11D-003/00 FD: Based on EP-697036; Based on WO9426860 AP: 1994DE-0508548 19940502; 1994EP-0917579 19940502; 1994WO-EP01387 19940502
JP08509778 W 19961015 DW1997-05 C11D-003/20 28p FD: Based on WO9426860 AP: 1994JP-0524888 19940502; 1994WO-EP01387 19940502
Priority N° : 1993DE-4338724 19931112; 1993DE-4315397 19930508
Covered countries : 23
Publications count : 9
Cited patents : EP-135226; EP-504091; US2788329; US3549539; US3759829

• Accession codes :

Accession N° : 1995-006761 [01]
Related Acc. N° : 1994-350340 1995-006760
Sec. Acc. n° CPl : C1995-002414

• Derwent codes :

Manual code : CPl: D05-A02C D11-B02 D11-B03 D11-D01A E06-D02 E07-A02B E07-D E07-D01 E07-E03 E10-B01A2 E10-B01A4 E10-B02D E10-B03A E10-C03 E10-E02D3 E10-E02D5 E10-E02U M14-F01
Derwent Classes : D16 D25 E19 M14

• Update codes :

Basic update code : 1995-01
Equiv. update code : 1995-25; 1996-12; 1996-14; 1997-44; 1999-34; 1999-42

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑩ **Offenlegungsschrift**
DE 43 38 724 A 1

②① Aktenzeichen: P 43 38 724.1
②② Anmeldetag: 12. 11. 93
②③ Offenlegungstag: 18. 5. 95

⑤① Int. Cl.⁶:
C 23 F 11/14
C 11 D 7/32
C 11 D 7/26
C 11 D 3/28
C 11 D 3/20
C 09 K 15/30
C 09 K 15/08
C 09 K 15/20

DE 43 38 724 A 1

// (C11D 7/32,7:04,7:54,7:26,7:12,7:42) (C11D 7/26,7:04,7:54,7:32,7:42,7:12) (C11D 3/26,3:04,3:39,3:20,3:10,3:386)
(C11D 3/20,3:04,3:39,3:26,3:10,3:386)

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Blum, Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Härer, Jürgen,
Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Burg, Birgit, Dr., 46519
Alpen, DE; Jeschke, Peter, Dr., 41468 Neuss, DE

⑤④ Silberkorrosionsschutzmittel II

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von üblicher Weise in der oxidativen Haarfärberei eingesetzten Kuppel- und/oder Entwicklerverbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Diaminopyridine, Aminohydroxypyridine, Dihydroxypyridine, heterocyclischen Hydrazone, Tetraaminopyrimidine, Triaminhydroxypyrimidine, Diaminodihdropyrimidine, Triaminhydroxypyrimidine, Diaminodihdropyrimidine, Dihydroxynaphthaline, Naphthole, Resorcine, Pyrazolone, Hydroxychinoline, Aminochinoline und der primären aromatischen Amine, die in ortho-, meta- oder para-Position eine weitere freie oder mit C₁-C₄-Alkyl- oder C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppen substituierte Hydroxy- oder Aminogruppe haben, als Silberkorrosionsschutzmittel, insbesondere in nederalkalischen Reinigern zum maschinellen Reinigen von Geschirr.

DE 43 38 724 A 1

Beschreibung

Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß Silber, auch dann, wenn es nicht in Gebrauch ist, "anläuft". Es ist nur eine Frage der Zeit, bis es dunkle, bräunliche, bläuliche bis blauschwarze Flecken bekommt oder sich insgesamt verfärbt und damit im üblichen Sprachgebrauch "angelaufen" ist.

Auch bei der maschinellen Reinigung von Tafelsilber treten in der Praxis immer wieder Probleme in Form von Anlaufen und Verfärben der Silberoberflächen auf. Silber kann hier auf schwefelhaltige Substanzen, die im Spülwasser gelöst bzw. dispergiert sind, reagieren, denn bei der Reinigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen (HGSM) werden ja Speisereste und damit u. a. auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Mercaptoaminosäure in die Spülflotte eingebracht. Auch die während des maschinellen Spülens viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten mit den schwefelhaltigen Speiseresten begünstigen im Vergleich zum manuellen Spülen das Anlaufen von Silber. Durch den intensiven Reinigungsprozeß in der Spülmaschine wird die Silberoberfläche außerdem vollständig entfettet und dadurch empfindlicher gegenüber chemischen Einflüssen.

Bei der Anwendung aktivchlorhaltiger Reiniger kann das Anlaufen durch schwefelhaltige Verbindungen weitgehend verhindert werden, da diese Verbindungen durch Oxidation der sulfidischen Funktionen in Sekundärreaktion zu Sulfonen oder Sulfaten umgesetzt werden.

Das Problem des Silberanlaufens wurde jedoch wieder aktuell, als alternativ zu den Aktivchlorverbindungen Persauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wurden, welche zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

Diese Aktivsauerstoffverbindungen werden zusammen mit Bleichaktivatoren vor allem in modernen niederkalorischen maschinellen Spülmitteln der neuen Reinigungsgeneration eingesetzt. Diese modernen Mittel bestehen im allgemeinen aus den folgenden Funktionsbausteinen: Builderkomponente (Komplexbildner/Dispergiermittel), Alkaliträger, Bleichsystem (Bleichmittel + Bleichaktivator), Enzyme und Netzmittel (Tenside).

Auf die veränderten Rezepturparameter der neuen aktivchlorfreien Reinigungsgeneration mit abgesenkten pH-Werten und aktivierter Sauerstoffbleiche reagieren die Silberoberflächen grundsätzlich empfindlicher. Während des maschinellen Spülens setzen diese Mittel im Reinigungsgang das eigentlich bleichende Agens Wasserstoffperoxid bzw. Aktivsauerstoff frei. Die bleichende Wirkung der aktivsauerstoffhaltigen Reiniger wird durch Bleichaktivatoren verstärkt, so daß schon bei niedrigen Temperaturen eine gute Bleichwirkung erzielt wird. In Gegenwart dieser Bleichaktivatoren bildet sich in Gegenwart von Silber nicht nur sulfidische, sondern durch den veränderten Spülbedingungen bilden sich in Gegenwart von Silber auch reaktive Zwischenverbindungen Peressigsäure. Unter diesen oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide bzw. des Aktivsauerstoffs bevorzugt oxidische Beläge auf den Silberoberflächen. Unter hoher Salzbelastung können zusätzlich chloridische Beläge entstehen. Vorstärkt wird das Anlaufen des Silbers außerdem durch höhere Restwasserhärten während des Reinigungsganges.

So hat das Problem des Anlaufens von Silberoberflächen auf dem Gebiet des maschinellen Geschirrspülens vor allem mit der Einführung aktivsauerstoffhaltiger anstelle aktivchlorhaltiger maschineller Geschirrspülmittel an Bedeutung zugenommen.

Die Vermeidung der Silberkorrosion, d. h. die Bildung sulfidischer, oxidischer oder chloridischer Beläge auf Silber ist das Thema zahlreicher Veröffentlichungen. Die Korrosion von Silber wird in diesen Beschreibungen vor allem durch sogenannte Silberschutzmittel verhindert.

Aus der britischen Patentschrift GB 1 131 738 sind alkalische Geschirrspülmittel bekannt, die als Korrosionsinhibitor für Silber Benzotriazole enthalten. In der amerikanischen Patentschrift US 3 549 539 werden stark alkalische, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel beschrieben, die als Oxidationsmittel u. a. Perborat mit einem organischen Bleichaktivator enthalten können. Als Anlaufverhinderungsmittel werden Zusätze u. a. ebenfalls von Benzotriazol und auch Eisen(III)chlorid empfohlen. Aus der deutschen Auslegeschrift DE 16 95 219 ist bekannt, daß man acylierte organische Substanzen als Aktivatoren für Perverbindungen überall einsetzen kann, wo man Peroxyverbindungen verwendet, u. a. bei der Passivierung von Aluminium- oder anderen Leichtmetalloberflächen. Dabei werden pH-Werte von vorzugsweise 7–11,5 genannt. In den europäischen Patentschriften EP 135 226 und EP 135 227 werden schwach alkalische maschinell anwendbare Geschirrspülmittel mit einem Gehalt an Peroxyverbindungen und Aktivatoren beschrieben, die als Silberschutzmittel u. a. Benzotriazole und Fettsäuren enthalten können. Schließlich ist aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 41 28 672 bekannt, daß Peroxyverbindungen, die durch Zusatz bekannter organischer Bleichaktivatoren aktiviert werden, in stark alkalischen Reinigungsmitteln das Anlaufen von Silberteilen verhindern. Die US-Patentschrift US 3 532 634 beansprucht Bleichzusammensetzungen, die metallsalzhaltige Bleichaktivatoren enthalten. Die US-Patentschrift US 3 156 654 beschreibt Kobaltsalze als Bleichaktivatoren.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die üblicherweise in der oxidativen Haarfärberei verwendeten und bisher noch nicht als Silberkorrosionsschutzmittel beschriebenen Kuppler- und/oder Entwicklerverbindungen die Korrosion von Silber wirksam verhindern.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Kuppler- und/oder Entwicklerverbindungen zur Verhinderung der Silberkorrosion, wobei die Kuppler- bzw. Entwicklerverbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe der Diaminopyridine, Amino-hydroxypyridine, Dihydroxypyridine, heterocyclischen Hydrazone, Tetraaminopyrimidine, Triaminohydroxypyrimidine, Diaminodihydroxypyrimidine, Dihydroxynaphthaline, Naphthole, Resorcin, Pyrazolone, Hydroxychinoline, Aminochinoline und der primären aromatischen Amine, die in ortho-, meta- oder para-Position eine weitere freie oder mit C₁–C₄-Alkyl- oder C₂–C₄-Hydroxyalkylgruppen substituierte Hydroxy- oder Aminogruppe haben.

Das Wort "Korrosion" ist in seiner weitesten in der Chemie gebräuchlichen Bedeutung auszulegen, insbesondere soll hier "Korrosion" für jede visuell gerade noch erkennbare Veränderung einer Metalloberfläche, hier

Silber, stehen, sei es z. B. eine punktuelle Verfärbung, sei es z. B. ein großflächiges Anlaufen.

Die erfindungsgemäß zur Verhinderung der Silberkorrosion verwendeten Entwickler- und Kupplerverbindungen sind die üblicherweise in Oxidationshaarfärbemitteln eingesetzten Substanzen aus den obengenannten Gruppen. Beispiele für solche Entwickler- und Kupplerverbindungen finden sich z. B. in "Venkataraman, The Chemistry of synthetic dyes, Vol. V, Academic Press New York/London, 1971, Seiten 478—495", sowie in der dort zitierten Literatur. Besonders zur Verhinderung der Silberkorrosion geeignet sind die Entwickler- bzw. Kupplerverbindungen ausgewählt aus der Gruppe p-Hydroxyphenylglycin, 2,4-Diaminophenol, 5-Chlor-2,3-pyridindiol, 1-(p-Aminophenyl)morpholin.

Die Entwickler- und Kupplerverbindungen sind vorzugsweise gecoatet, d. h. vollständig mit einem wasser-dichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelz-coatingverfahren nach Sandvik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candelillawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren. Der Schmelzpunkt muß so gewählt sein, daß sich das Coatingmaterial während des Reinigungsganges leicht löst bzw. im Verlauf des Reinigungsganges schnell aufschmilzt. Der Schmelzpunkt sollte daher im Bereich zwischen 45°C und 65°C und bevorzugt im Bereich 50°C bis 60°C liegen.

Die Entwickler- und Kupplerverbindungen eignen sich als Silberkorrosions-Inhibitoren prinzipiell in jedem in der Technik üblichen Verfahren bzw. in jeder in der Technik üblichen Vorrichtung.

Insbesondere eignen sie sich jedoch zur Verhinderung der Silberkorrosion, wenn sie in niederalkalischen Reinigern zum maschinellen Reinigen von Geschirr enthalten sind; die Korrosion von Tafelsilber wird dadurch wirksam verhindert.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind deshalb niederalkalische Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, deren 1 Gew.-%ige Lösungen einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweisen, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer wasserlöslichen Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines organischen Bleichmittelaktivators, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und Silberkorrosionsschutzmittel, wobei als Silberkorrosionsschutzmittel Kuppler- und/oder Entwicklerverbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Diaminopyridine, Aminohydroxypyridine, Dihydroxypyridine, heterocyclischen Hydrazone, Tetraaminopyrimidine, Triaminohydroxypyrimidine, Diaminodihydroxypyrimidine, Dihydroxynaphthaline, Naphthole, Resorcine, Pyrazolone, Hydroxychinoline, Aminochinoline und der primären aromatischen Amine, die in ortho-, meta- oder para-Position eine weitere freie oder mit C₁—C₄-Alkyl- oder C₂—C₄-Hydroxyalkylgruppen substituierte Hydroxy- oder Aminogruppe haben, enthalten sind.

Kuppler- und/oder Entwicklerverbindungen sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Als wasserlösliche Builderkomponenten kommen prinzipiell alle in maschinellen Geschirreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, z. B. polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind: Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen liegen im Bereich von bis zu etwa 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel; vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Mittel jedoch frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind z. B. organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwassersystemen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind z. B. Sokalan® CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse® 175 oder 177 von Alco, LMW® 45 N und SP02 N von Norsohaas. Zu den nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. Deutsche Patentanmeldung P 42 28 786.3) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus bzw. SRCHEM.

Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Bevorzugte Builderkomponenten sind die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu Citrat korrespondierenden Säuren vorliegen.

Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat oder Natriumpercarbonat in Betracht. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat Vorteile, da sich dieses besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Percarbonat-Salz, insbesondere Natriumpercarbonat. Da Aktivsauerstoff erst bei erhöhten Temperaturen von allein seine volle Wirkung entfaltet, werden zu seiner Aktivierung in der Geschirrspülmaschine sogenannte Bleichmittelaktivatoren eingesetzt. Als Bleichmittelaktivatoren dienen z. B. PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatosäureanhydrid), vorzugsweise jedoch N,N,N',N'-Tetraacetylthyliendiamin (TAED). Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel die in üblichen niederalkalischen maschinellen Geschirreinigungsmitteln enthaltenen Alkaliträger wie z. B. Alkalisilikate, Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonate.

Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = Alkaliatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht bzw. eingestellt wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat; üblicherweise wird jedoch ein Überschuß an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

Zur besseren Ablösung Eiweiß- bzw. Stärke-haltiger Speisereste werden meist zusätzlich Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen eingesetzt, beispielsweise Proteasen wie BLAP® 140 der Firma Henkel; Optimase®-M-440, Optimase®-M-330, Opticlean®-M-375, Opticlean®-M-250 der Firma Solvay Enzymes; Maxacal® CX 450.000, Maxapem® der Firma Ibis; Savinase® 4,0 T, 6,0 T, 8,0 T der Firma Novo; Esperase® T der Firma Ibis und Amylasen wie Termamyl® 60 T, 90 T der Firma Novo; Amylase-LT® der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl® P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Ibis; Lipasen wie Lipolase® 30 T der Firma Novo, Cellulasen wie Celluzym® 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Ihre Gesamtmengen in den erfindungsgemäßen Mitteln liegen bei bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch noch Tenside, insbesondere schwach schäumen- de nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste, als Netzmittel, als Granulierhilfsmittel oder als Dispergierhilfsmittel zur besseren homogenen Verteilung der vorgenannten Silberkorrosionsschutzmittel in der Spülflotte und auf den Silberoberflächen dienen. Ihre Menge beträgt dann bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C_{12} — C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C_{12} — C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolkolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C_6 — C_{14} -Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1—4 (z. B. APG® 225 und APG® 600 der Firma Henkel) und/oder C_{12} — C_{14} -Alkylpolyethylenglykole mit 3—8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Es sollte eine gebleichte Qualität verwendet werden, da sonst ein braunes Granulat entsteht. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide (Alkyl = Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C_6 — C_{14}). Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, z. B. die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamide mit Alkylpolyglykosiden usw.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkohole, Paraffine, hydrophobierter Kieselsäure, der Bissteearinsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Zusatzstoffe sind z. B. Parfümöle.

Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1\,500 \cdot 10^5$ Pa verpreßt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Die Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 900 g/l kennzeichnet sich dadurch, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend — gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung — die weiteren Bestandteile des Maschinengeschirrspülmittels, darunter die Metallsalze und/oder Metallkomplexe, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Da ein eventueller Alkalicarbonat-Gehalt die Alkalität des Produktes stark beeinflusst, muß die Zwischentrocknung so durchgeführt werden, daß der Zerfall des Natriumbicarbonats zu Natriumcarbonat möglichst gering (oder zumindest möglichst konstant) ist. Ein zusätzlich durch die Trocknung entstehender Natriumcarbonat-Anteil müßte nämlich bei der Formulierung der Granulat-Rezeptur berücksichtigt werden. Niedrige Trocknungstemperaturen wirken dabei nicht nur dem Natriumbicarbonat-Zerfall entgegen, sondern erhöhen auch die Löslichkeit des granulierten Reinigungsmittels bei der Anwendung. Vorteilhaft ist daher beim Trocknen eine Zulufttemperatur, die einerseits zur Vermeidung des Bicarbonat-Zerfalls so gering wie möglich sein sollte und die andererseits so hoch wie nötig sein muß, um ein Produkt mit guten Lagereigenschaften zu erhalten. Bevorzugt ist beim Trocknen eine Zulufttemperatur von ca. 80°C. Das Granulat selbst sollte nicht auf Temperaturen über etwa 60°C erhitzt werden. In der ersten Teilstufe des Mischverfahrens wird der Builder in der Regel in Abmischung mit wenigstens einer weiteren Komponente des Geschirrspülmittels mit den Flüssigkomponenten beaufschlagt. In Betracht kommt hier beispielsweise eine Vorstufe, in der die Builder-Komponente in Abmischung mit Perborat mit den flüssigen nichtionischen Tensiden und/oder der Lösung der Duftstoffe

beaufschlagt und innig vermischt wird. Nachfolgend werden die restlichen Komponenten zugegeben und das Gesamtgemisch in der Mischvorrichtung durchgearbeitet und homogenisiert. Die Mitverwendung zusätzlicher Flüssigkeitsmengen, insbesondere also der Einsatz von zusätzlichem Wasser, ist hier in der Regel nicht erforderlich. Das angefallene Stoffgemisch liegt dann als rieselfähiges nicht staubendes Pulver der gewünschten hohen Schüttdichte etwa im Bereich von 800 bis 900 g/l vor.

Die Vorgranulate werden dann mit den noch fehlenden Komponenten des Geschirrspülmittels, darunter Metallsalze und/oder Metallkomplexe, zum Fertigprodukt abgemischt. Die Mischzeit liegt in allen hier dargestellten Fällen sowohl in der Vorstufe der verdichtenden Abmischung unter Einfluß von Flüssigkomponenten wie in der nachfolgenden Endabmischung mit den weiteren Komponenten im Bereich weniger Minuten, beispielsweise im Bereich von 1 bis 5 Minuten.

In einer besonderen Ausführungsform kann es bei der Herstellung von feinen Granulatkörnern zweckmäßig sein, durch Abpulvern der Oberfläche des gebildeten Granulatkorns eine weiterführende Stabilisierung und Egalisierung einzustellen. Geeignet sind hierzu insbesondere geringe Anteile an Wasserglaspulver bzw. pulverförmigem Alkalicarbonat.

Die zu verwendenden Mittel können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneten Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen etwa 2 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Das Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichem Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man nicht nur ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr, sondern vor allem auch hellglänzende Silberbesteckteile.

Beispiele

1.) Silberlöffel (Typ WMF, Hotelbesteck, Form Berlin) wurden mit einem Silberreiniger gereinigt, mit Benzin entfettet und getrocknet. Dann wurde eine Geschirreinigerlösung aus 500 g, 35°C warmen Wassers mit 16° d und 2,5 g eines Reinigers (1) bereitet. Anschließend wurden Silberkorrosionsschutzmittel A bis D in einer Menge von 25 bis 125 g (entsprechend End-Konzentrationen von 50 bis 250 mg/l) zugegeben. Dann wurden die Silberlöffel eingetaucht und die Lösung auf 65°C erwärmt. Nach ca. 20 Minuten war die Endtemperatur von 65°C erreicht; die Silberlöffel wurden dann noch 10 Minuten lang in der Lösung belassen, anschließend entnommen, mit Wasser abgespült und visuell beurteilt. Dazu wurden die Anlauffarben im Bereich 0 bis 4 bewertet: (0 = kein Anlaufen, 1 = leichte Gelbfärbung, 2 = stärkere Gelbfärbung, 3 = ganzflächige Gold- bis Braunfärbung, 4 = Violett- bis Schwarzfärbung der Löffel). Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

(1) Zusammensetzung des Reinigers

Soda	8 Gew.-%
NaHCO ₃	31 Gew.-%
Trinatriumcitratdihydrat	45 Gew.-%
Na-percarbonat	10 Gew.-%
TAED	2 Gew.-%
Fettalkoholethoxylat (Dehydol LS 2, Fa. Henkel)	0,75 Gew.-%
Alkyloligoglucosid (APG 225, Fa. Henkel)	0,75 Gew.-%
Protease	1 Gew.-%
Amylase	1 Gew.-%

Tabelle 1

		Konz. [mg/l]	Bewertung
5	A p-Hydroxyphenylglycin	50	0
		250	0
10	B 2,4-Diaminophenol	50	0
		250	0
15	C 5-Chlor-2,3-pyridindiol	50	0
		250	0
20	D 1-(p-Aminophenyl)-morpholin	50	3
		150	0
25		250	0

II. Es wurden maschinelle Geschirrspülmittel der folgenden Zusammensetzungen hergestellt (siehe Tabelle 2).

30 Als Silberkorrosionsschutzmittel wurden dabei die Verbindungen A bis D eingesetzt:

A p-Hydroxyphenylglycin

B 2,4-Diaminophenol

C 5-Chlor-2,3-pyridindiol

D 1-(p-Aminophenyl)-morpholin.

35 Jeweils drei Löffel wurden dann in den Besteckkorb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine (HGSM) Typ Bosch S 712 gegeben. Das Reinigungsprogramm (65°C, 16° dH) wurde nun gestartet und dem Reinigungsgang 50 g einer Anschmutzung ⁽²⁾ sowie 30 g eines Reinigers 1 bis 20 direkt in die Maschine dosiert. Nach Beendigung des Spül- und Trocknungsvorganges wird die HGSM für 10 Minuten geöffnet, die Maschine wieder geschlossen und erneut in der gleichen Weise gespült. Nach dem 10. Spülgang wurden die Löffel entnommen und bewertet. Dazu
40 wurden die Anlauffarben im Bereich von 0 bis 4 bewertet.

⁽²⁾ Zusammensetzung der Anschmutzung

	Ketchup:	25 g
45	Senf (extra scharf):	25 g
	Bratensoße:	25 g
	Kartoffelstärke:	5 g
	Benzoessäure:	1 g
50	Eigelb:	3 Stück
	Milch:	1/2 l
	Margarine:	92 g
	Stadtwater:	608 ml

Tabelle 2 (alle Angaben in Gew.-%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Soda	-	27	8	-	26	8	-	26	8	-
Na-hydrogencarbonat	-	-	31	-	-	30	-	-	30	-
Na-disilikat	35	20	-	35	20	-	35	20	-	34
Trinatriumcitrat-dihydrat	40	25,5	44	40	25,5	44	39	25,5	43	39
Polycarboxylat (Sokalan CP5 der Fa. BASF)	10	10	-	10	10	-	10	10	-	10
Na-percarbonat	-	10	10	-	10	10	-	10	10	-
Na-perborat-monohydrat	7	-	-	7	-	-	7	-	-	7
TAED	2	3	2	2	3	2	2	3	2	2
Fettalkoholethoxylat (Dehydol LS2 der Fa. Henkel)	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1
Alkyloligoglucoosid (APG 225 der Fa. Henkel)	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1
Protease	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5
Amylase	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5
Silberkorrosionsschutzmittel A-D	(A) 1	(B) 1	(C) 1	(D) 1	(A) 2	(B) 2	(C) 2	(D) 2	(A) 3	(B) 3
pH-Wert einer 1%igen wäßrigen Lösung	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Soda	26	8	-	25,5	8	-	26	7	-	26
Na-hydrogencarbonat	-	30	-	-	29	-	-	29	-	-
Na-disilikat	19,5	-	34	19	-	34	18,5	-	34	18,5
Trinatriumcitrat-dihydrat	25	43	38	25	43	38	24	43	38	24
Polycarboxylat (Sokalan CP5 der Fa. BASF)	10	-	10	10	-	10	10	-	9	10
Na-percarbonat	10	10	-	10	10	-	10	10	-	10
Na-perborat-monohydrat	-	-	7	-	-	7	-	-	7	-
TAED	3	2	2	3	2	2	3	2	2	3
Fettalkoholethoxylat (Dehydol LS2 der Fa. Henkel)	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75
Alkyloligoglucoosid APG 225 der Fa. Henkel)	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75
Protease	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1
Amylase	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1
Silberkorrosionsschutzmittel A-D	(C) 3	(D) 3	(A) 4	(B) 4	(C) 4	(D) 4	(A) 5	(B) 5	(C) 5	(D) 5
pH-Wert einer 1%igen wäßrigen Lösung	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5	11

Die Silberlöffel wurden durchweg mit 0, d. h. "kein Anlaufen", bewertet.
Identische Zusammensetzungen, jedoch jeweils ohne Silberkorrosionsschutzmittel A-D, verursachten auf Silberlöffeln Gelb- bis Violettfärbungen (Bewertung: 2 bis 4).

Patentansprüche

1. Verwendung von Kuppler- und/oder Entwicklerverbindungen zur Verhinderung der Silberkorrosion,

- dadurch gekennzeichnet, daß die Kuppler- bzw. Entwicklerverbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe der Diaminopyridine, Aminohydroxypyridine, Dihydroxypyridine, heterocyclischen Hydrazone, Tetraaminopyrimidine, Triaminohydroxypyrimidine, Diaminodihydropyrimidine, Dihydroxynaphthaline, Naphthole, Resorcine, Pyrazolone, Hydroxychinoline, Aminochinoline und der primären aromatischen Amine, die in ortho-, meta- oder para-Position eine weitere freie oder mit C₁—C₄-Alkyl- oder C₂—C₄-Hydroxyalkylgruppen substituierte Hydroxy- oder Aminogruppe haben. 5
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kuppler- bzw. Entwicklerverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe p-Hydroxyphenylglycin, 2,4-Diaminophenol, 5-Chlor-2,3-pyridindiol, 1-(p-Aminophenyl)-morpholin. 10
3. Verwendung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kuppler- und/oder Entwicklerverbindungen in niederalkalischen Reinigerzubereitungen zum maschinellen Reinigen von Geschirr enthalten sind. 10
4. Niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, dessen 1 Gew.-%ige Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweist, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer wasserlöslichen Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines organischen Bleichmittelaktivators, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und Silberkorrosionsschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberkorrosionsschutzmittel Kuppler- und/oder Entwicklerverbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Diaminopyridine, Aminohydroxypyridine, Dihydroxypyridine, heterocyclischen Hydrazone, Tetraaminopyrimidine, Triaminohydroxypyrimidine, Diaminodihydropyrimidine, Dihydroxynaphthaline, Naphthole, Resorcine, Pyrazolone, Hydroxychinoline, Aminochinoline und der primären aromatischen Amine, die in ortho-, meta- oder para-Position eine weitere freie oder mit C₁—C₄-Alkyl- oder C₂—C₄-Hydroxyalkylgruppen substituierte Hydroxy- oder Aminogruppe haben, enthalten sind. 15 20
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kuppler- bzw. Entwicklerverbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe p-Hydroxyphenylglycin, 2,4-Diaminophenol, 5-Chlor-2,3-pyridindiol, 1-(p-Aminophenyl)-morpholin. 25
6. Mittel nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupplerund/oder Entwicklerverbindungen in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-% vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sind. 30
7. Mittel nach Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Builderkomponente ein Salz der Citronensäure, vorzugsweise Natriumcitrat, ist. 30
8. Mittel nach Anspruch 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ein Percarbonat-Salz, vorzugsweise Natriumpercarbonat, ist. 30
9. Mittel nach Anspruch 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Bleichmittelaktivator N,N,N',N'-Tetracetylenylendiamin (TAED) ist. 35
10. Mittel nach Anspruch 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Alkaliträgersystem enthaltend Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, enthält. 35
11. Mittel nach Anspruch 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es Enzyme in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthält. 40
12. Mittel nach Anspruch 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es Tenside, vorzugsweise schwach schäumende nichtionische Tenside, in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%, enthält. 40
13. Tablettenförmiges Mittel nach Anspruch 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Vermischen aller seiner Bestandteile in einem Mischer und Verpressen des Gemisches mittels einer Tablettenpresse bei Preßdrücken von $2 \cdot 10^7$ Pa bis $1,5 \cdot 10^8$ Pa erhältlich ist. 45
14. Pulver- oder granulatförmiges Mittel nach Anspruch 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Schüttdichte von 750 g/l bis 1000 g/l aufweist. 45